

⑤

Int. Cl. 2:

B 21 D 51/46

⑯ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

B 65 D 53/06

DEUTSCHES



PATENTAMT

DE 27 58 208 A 1

⑪

Offenlegungsschrift 27 58 208

⑫

Aktenzeichen:

P 27 58 208.7

⑬

Anmeldetag:

27. 12. 77

⑭

Offenlegungstag:

3. 8. 78

⑳

Unionspriorität:

⑳ ㉑ ㉒

28. 1. 77 V.St.v.Amerika 763472

⑤4

Bezeichnung:

Verfahren zum Herstellen von Dichtungen in Behälterverschlüssen

⑦1

Anmelder:

The Continental Group, Inc., New York, N.Y. (V.St.A.)

⑦4

Vertreter:

Döring, R., Dr.-Ing.; Fricke, J., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte,
3300 Braunschweig u. 8000 München

⑦2

Erfinder:

Kehe, Alfred William, Berkeley, Ill. (V.St.A.)

BEST AVAILABLE COPY

DE 27 58 208 A 1

DR.-ING. R. DÖRING
BRAUNSCHWEIG

DIPL.-PHYS. DR. J. FRICKE
MÜNCHEN

Ansprüche

- ① Verfahren zum Herstellen von Dichtungen in Behälterverschlüssen aus Polyolefinharzen, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß in den Behälterverschluß in an sich bekannter Weise eine Plastisolmasse eingebracht und im Verschluß in die gewünschte Form ausgeformt wird, daß der Behälterverschluß aus einem auf Radiofrequenzen ohne Erwärmung ansprechenden Polyolefinharz hergestellt und als Plastisol eine Masse verwendet wird, die ein Vinylchloridpolymer und einen Weichmacher mit einer Dielektrizitätskonstanten zwischen 2 und etwa 25 enthält, und daß man die Plastisolmasse in dem Behälterverschluß durch Erhitzen auf dielektrischem Wege mittels Einwirken radiofrequenter elektrischer Energie zum Zusammenschmelzen bringt und dann abkühlen läßt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß das Vinylchloridpolymer ein Polyvinylchlorid ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß als Weichmacher Butyl-Phthalyl-Butylglykolat verwendet wird.

809831/0609

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, daß als Weichmacher Butylbenzyl-
phthalat verwendet wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, daß als Weichmacher Ethyl-Hexyl-
Diphenyl-Phosphat verwendet wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, daß als Weichmacher Acetyl-
Tributyl-Citrat verwendet wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, daß das Olefinpolymer Polypro-
pylen ist.
8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, daß das Olefinpolymer Polyäthy-
len ist.
9. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n -
z e i c h n e t, daß als Plastisolmasse eine Masse aus 100
Teilen Vinylchloridpolymer und 50 bis 80 Teilen Weichmacher
verwendet wird.

809831/0609

DR.-ING. R. DÖRING

BRAUNSCHWEIG

DIPL.-PHYS. DR. J. FRICKE

MÜNCHEN

- 3 -

The Continental Group, Inc.,
633 Third Avenue, New York 17, N.Y. / USA

"Verfahren zum Herstellen von Dichtungen in Behälterverschlüssen"

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von Dichtungen in Behälterverschlüssen aus Polyolefinharzen.

Von Augenblick an, in dem im Handel Kunststoffe, insbesondere leicht verformbare thermoplastische Kunstharze, zur Verfügung standen, wurde es allgemeine Praxis, verschiedene Produkte aus diesen Materialien herzustellen, da es sich um billige Materialien und niedrige Herstellungskosten handelte. Einige dieser Produkte umfassen Behälterverschlüsse. Es sind daher schon vorher Behälterverschlüsse aus Polyolefinharzen, z.B. Polyäthylen und Polypropylen, mit positiv wirksamen Verriegelungsmitteln hergestellt worden, z.B. mit Schraubgewinde oder Schnappverschlußelementen oder dgl. Diese wurden in Verbindung mit entsprechenden Behältern eingesetzt, mit denen sie teilweise auch nur durch Reibungssitz in Verbindung standen. Obwohl diese Kunststoffverschlüsse eine weite Anwendung in dem Gebiet der Verpackung gefunden haben, werden sie nach wie vor

809831/0600

als nachteilig empfunden, wo es um eine ausreichende Abdichtung von Behältern geht, z.B. bei Behältern zum Verpacken von Flüssigkeiten und feinen Pulvern. Solche Anwendungen erfordern das Einsetzen eines Abdichtungselementes oder einer vorgefabrizierten, zusammengesetzten Auskleidung, welche eine lecksichere Abdichtung zwischen dem Verschuß und dem Behälter, auf dem der Verschuß aufgesetzt ist, gewährleistet. Jedoch wurden Abdichtelemente nicht allgemein bei Kunststoffverschlässen verwendet, da thermoplastische Kunstharze, z.B. Polyolefinharze, aus denen die Verschlässe geformt sind, im allgemeinen nicht mit den üblichen Verfahren zur Herstellung solcher Dichtungen verträglich sind. Dies beruht darauf, daß bei den üblichen und billigen Herstellungsverfahren für Dichtungen Temperaturen zur Ausformung der Dichtung verwendet werden, bei denen die Olefin-Kunststoffverschlässe einer Erweichung und Spannungsverminderung und damit einer unerwünschten Verformung unterliegen. Z.B. bei dem bekannten, mit Fliehkraft arbeitenden Einbringungsverfahren zum Herstellen von Dichtungen in Verschlässen wird eine Plastisolmasse auf Vinylchloridpolymer-Basis in ungehärtetem, pastenförmigem Zustand mit Hilfe einer oder mehrerer Düsen in Metalldeckelschalen eingespritzt, welche in umgekehrter Form auf einem Futter angebracht sind, das bei hoher Geschwindigkeit rotiert. Aufgrund der dabei entstehenden Zentrifugalkräfte nimmt die Plastisolmasse die gewünschte Verteilung und Form innerhalb des Verschlußelementes an. Nach der Einbringung und Verteilung wird die Plastisolmasse zum Schmelzen gebracht, indem

809831/0600

man die Verschlußschale in einem Ofen bei Temperaturen im Bereich zwischen 160 und 200°C für die Dauer von 1/2 bis 5 Minuten ausbäckt. Es ist aber auch möglich, die eingespritzte Masse in der Verschlußschale mit heißen Schmelzstempeln oder -platten in einer Drehtischanordnung zu formen und zusammenzuschmelzen. Aufgrund der Tatsache, daß Polyolefinharze, wie Polyäthylen und Polypropylen, Erweichungspunkte im Bereich von 140°C bzw. 160°C besitzen, können diese Materialien für Deckel nicht verwendet werden, bei denen die Dichtung in Form eines Plastisols eingebracht wird.

Andere Verfahren, die berücksichtigt worden sind, um elastomeres Dichtungsmaterial in Verschlußelemente aus Polyolefinen einzubringen, umfassen Heißschmelzaufbringungseinrichtungen. Jedoch stehen Heißschmelzeinrichtungen für die Auskleidung von Materialien von gleichförmiger Dicke, wie sie für Verschlüsse der in Frage stehenden Art benötigt werden, nicht zur Verfügung. Die einzige praktisch anwendbare und brauchbare Einrichtung, um Plastisolmassen mit den für Abdichtungen bei Flüssigkeiten oder Pulvern notwendigen Toleranzen einzubringen, ist das zuvor beschriebene und unter Einsatz der Zentrifugalkräfte arbeitende Verfahren.

Es ist Aufgabe vorliegender Erfindung, diese Schwierigkeiten zu überwinden und ein Verfahren zum Herstellen von Dichtungen in Behälterverschlüssen aus Polyolefinharzen vorzuschlagen, das mit hoher Geschwindigkeit und den für die Herstellung von Dichtungen

809831/0600

erforderlichen Toleranzen auf einfache und billige Weise eingesetzt werden kann, ohne die Gefahr, daß die aus Kunststoff bestehenden Verschlüsse durch das Einbringen der Dichtung einer Beeinträchtigung, insbesondere einer Verformung, unterliegen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß in den Behälterverschluß in der an sich bekannten Weise eine Plastisolmasse eingebracht und im Verschluß in die gewünschte Form ausgeformt wird, daß der Behälterverschluß aus einem auf Radiofrequenzen ohne Erwärmung ansprechenden Polyolefinharz hergestellt und als Plastisol eine Masse verwendet wird, die ein Vinylchloridpolymer und einen Weichmacher mit einer Dielektrizitätskonstanten zwischen etwa 6 und etwa 8 und einer Verlustzahl zwischen etwa 2 und etwa 25 enthält, und daß man die Plastisolmasse in dem Behälterverschluß durch Erhitzen auf dielektrischem Wege mittels Einwirken radiofrequenter elektrischer Energie zum Zusammenschmelzen bringt und dann abkühlen läßt.

Es wurde unerwartet festgestellt, daß man dann, wenn Weichmachermassen mit einer Dielektrizitätskonstanten in einem bestimmten Bereich und einer bestimmten Verlustzahl in eine Plastisolmasse auf der Basis von Vinylchloridpolymer eingebracht werden, das Plastisol in einem Polyolefinverschluß einem radiofrequenten elektrischen Energiefeld aussetzen kann, wobei überraschenderweise der Polyolefinverschluß nicht verformt oder anderweitig beeinträchtigt wird, während das Dichtungsmaterial in dem Verschluß

809831/0609

in exzellenter Qualität ausgeformt wird. Dieses Ergebnis ist besonders überraschend, da in der GB-PS 1 196 126 beim Herstellen von Plastisoldichtungen in Metallverschlüssen angeführt ist, daß man ferromagnetisches oder elektrischleitendes Material in Teilchenform, wie Eisen oder Aluminium, in das Plastisol einbringen und das ganze in einem rasch wechselnden Magnetfeld erhitzen könnte. Es zeigt sich jedoch, daß die Teilchen in Mengen von bis zu 50 Teilen pro 100 Teilen Harz in der Plastisolmasse bei dem ausgehärteten Dichtungsmaterial zu einem Verlust an Nachgiebigkeit führen, so daß die Dichtung steif und starr wird und wenig für Abdichtungszwecke geeignet ist.

Ganz im Gegenteil behält die Dichtung, die nach dem Verfahren gemäß der Erfindung hergestellt worden ist, ganz hervorragende Dichtungseigenschaften, ohne daß Form oder Verwendungsmöglichkeit des Kunststoffverschlusses in irgendeiner Weise beeinträchtigt werden.

Die vorliegende Erfindung ermöglicht es dabei, Polyolefinverschlüsse mit einem Plastisol-Dichtungsmaterial von gleichförmiger Dichte auszukleiden, und zwar unter Verwendung der üblichen, mit rotierendem Futter arbeitenden Vorrichtungen. Das Zusammenschmelzen erfolgt dabei ohne Wärmeverformung oder Verwerfen der Wandteile des Verschlusses. Die Energiekosten werden dabei ganz erheblich vermindert, da nur das Plastisolmaterial durch die Hitze aktiviert wird. Die Zeit, die erforderlich ist, um die Plastisol-

809831/0600

masse zusammenzuschmelzen, ist wesentlich verringert und beträgt etwa 30 bis 60 Sekunden.

Die Verwendung elektromagnetischer Energie bei Radiofrequenzen ist allgemein zum Erhitzen verschiedener Materialien bekannt. Dies gilt auch im Zusammenhang mit Materialien, die elektrischen Strom nur sehr schlecht oder überhaupt nicht leiten. Die letzteren gehören zu der Materialklasse, die man als dielektrische Stoffe bezeichnet. Der Heizvorgang wird allgemein als dielektrische Erhitzung bezeichnet. Für die dielektrische Erhitzung werden zwei Bereiche der Radiofrequenzen verwendet, nämlich Frequenzen im Bereich von 1 bis 200 MHz - diese Erhitzung wird allgemein als Hochfrequenz- oder Radiofrequenzerhitzung bezeichnet - und Frequenzen oberhalb von 690 MHz, die zu einer Mikrowellenerhitzung führen. Bei der vorliegenden Erfindung werden Radiofrequenzen zur dielektrischen Erhitzung und zum Zusammenschmelzen der Plastisolmasse verwendet.

Beim dielektrischen Erhitzen wird das zu erhitzende Material zwischen zwei Metallplatten oder Elektroden gelegt. Ein mit den Platten verbundener Generator erzeugt einen Hochfrequenzstrom im Bereich von 1 bis 200 MHz, der innerhalb des Materials und um das Material ein elektrisches Feld erzeugt. Das Material absorbiert Energie in einem Maße, wie dies durch die folgende Gleichung wiedergegeben wird:

$$P = 0.555 f E^2 \epsilon \tan \delta \times 10^{-6}.$$

809831/0609

In dieser Gleichung bedeutet P die erzeugte Hitze in Watt pro cm^3 (dielektrischer Verlust), f die Frequenz in MHz, E die Feldstärke in V/cm, ϵ die dielektrische Konstante und $\tan \delta$ der Verlusttangens. Für die meisten Materialien sind dielektrische Konstante und der Verlusttangens ziemlich konstant über dem gesamten dielektrischen Erhitzungsfrequenzbereich bei einer festen Temperatur. Deshalb ist die Einstellung einer optimalen Frequenz nicht erforderlich. Die gewünschte Erhitzungsgeschwindigkeit wird erhalten durch Auswahl eines Frequenzbereiches und einer Spannung, für welche eine praktisch brauchbare Einrichtung gebaut werden kann und für welche ein geeignetes Elektroden-system entworfen werden kann. Für die dielektrische Erhitzung von Plastisolen auf Vinylchloridpolymerbasis mit Weichmachern, welche eine Dielektrizitätskonstante im Bereich von etwa 6 bis etwa 8 aufweisen, wird gemäß dem Verfahren nach der Erfindung eine Frequenz zwischen 10 und 50 MHz allgemein eingesetzt, während eine Frequenz von 15 bis 35 MHz bevorzugt wird. Jede Quelle, welche eine ausreichende Ausgangsleistung von beispielsweise 1 bis 15 kW besitzt, kann eingesetzt werden, wobei Ausgangsleistungen im Bereich von 2 bis 5 kW bevorzugt werden. Mit solchen Ausgangsleistungen kann das Zusammenschmelzen der Plastisolmasse gemäß der vorliegenden Erfindung in Zeitbereichen von 30 Sekunden bis 1 Minute durchgeführt werden.

Die Leichtigkeit, mit der irgendein Material dielektrisch erhitzt werden kann, wird bestimmt durch seine Dielektrizitäts-

809831/0600

konstante und den Verlusttangens. Das Produkt aus $\epsilon \times \tan \delta$ wird in der Praxis als Verlustfaktor bezeichnet. Dieser Faktor ist ein bequemer Index zur Aussage über die relative Leichtigkeit, mit der ein Material erhitzt werden kann. Polyäthylen, das eine Dielektrizitätskonstante von 2,35 und einen Verlustfaktor von 0,0005 und Propylen, das eine Dielektrizitätskonstante von 2,25 und einen Verlustfaktor von 0,00035 aufweist, zeigen nur wenig oder gar keine Reaktion auf die dielektrische Erhitzung. Es wurde festgestellt, daß Weichmacher mit einem Verlustfaktor im Bereich von 2 bis 25 eingebracht in ein Vinylchloridpolymer nach der vorliegenden Erfindung ein Zusammenschmelzen der sich ergebenden Plastisolmasse in weniger als 1 Minute ermöglichen, wenn die Plastisolmasse in Polyolefinverschlüssen eingebracht ist, ohne daß eine Verformung des Verschlusses festzustellen ist. Polyvinylchlorid hat eine Dielektrizitätskonstante von 3,5 und eine Verlustzahl von 0,023 und zeigt daher ebenfalls kein wesentliches Ansprechvermögen auf die dielektrische Erhitzung.

Der Ausdruck "Polyolefin", wie er hier verwendet wird, umfaßt Äthylenpolymere und Copolymere ebenso wie Propylenpolymere und Copolymere. Dazu gehören beispielsweise Materialien von mittlerer und hoher Dichte auf der Basis von Polyäthylen, Polypropylen, Äthylen-Propylen-Copolymeren, Äthylen-Buten-Copolymeren, Äthylen-Hexylen-Copolymeren und Polybutylen.

Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung ist es kritisch,

809831/0600

daß das in der Praxis der Erfindung verwendete Polyolefinharz nur geringe Feuchtigkeitsaufnahme zeigt, wenn das Material der Atmosphäre ausgesetzt ist. Wenn das Polyolefinharz nennenswert Feuchtigkeit absorbiert, z.B. mehr als 0,1 % über die Dauer von 24 Std., und zwar unter Testbedingungen entsprechend den Testbestimmungen ASTM-D570, wird das Harz empfindlich gegen die dielektrische Erhitzung und verliert außerdem seinen Wert als Verschlußmaterial im Rahmen der vorliegenden Erfindung. Im allgemeinen zeigen Polyolefine sowie Polyäthylen und Polypropylen eine Feuchtigkeitsaufnahme von 0,01 bis 0,03 % gemäß den obengenannten Testbedingungen.

Das Polyolefinharz zur Herstellung von Verschlüssen kann bestimmte elektrisch nichtleitende Materialien aufweisen, z.B. Talkum, Glimmer, Ton und TiO_2 , um das opake Aussehen und die physikalischen Eigenschaften des Verschlußmaterials zu verbessern.

Die auf Vinylchloridpolymer basierenden Plastisolmassen, die im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung verwendet werden, sind semiflüssige Pasten, welche einen normalerweise flüssigen Weichmacher und ein Vinylchloridpolymerharz umfassen, welches zusammen mit dem Weichmacher bei einer Temperatur unter der Schmelztemperatur der Harz- und Weichmacherkomponenten eine Paste bildet. Wenn die Mischung erhitzt wird, unterliegt die Plastisolmasse, welche ursprünglich opak und pastenförmig ist,

einer Reihe von physikalischen Veränderungen. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Zugfestigkeit des Plastisols zu, während es gleichzeitig sein opakes Aussehen allmählich verliert. Der Punkt, an dem das Plastisol einen spröden, bröckeligen Film bildet, wird allgemein als Gelierungspunkt bezeichnet. Der Punkt, bei dem das opake Aussehen verloren wird, wird allgemein als die Temperatur des Klarschmelzpunktes bezeichnet. Bei Temperaturen von 160° bis 200° erreicht das Plastisol seine maximale Zugfestigkeit, Längung und Klarsichtigkeit. In der Praxis der vorliegenden Erfindung wird bevorzugt, daß die Plastisolmasse einen möglichst niedrigen Gelierungspunkt und einen möglichst niedrigen Klarschmelzpunkt aufweist. Mischungen von Weichmachern mit Dielektrizitätskonstanten zwischen etwa 6 bis etwa 8 und Verlustzahlen zwischen etwa 2 und 25 und Vinylchloridpolymere mit einem relativen Viskositätsbereich zwischen 1,80 und 2,60, gemessen in Übereinstimmung mit den Meßbedingungen ASTM D-1243-60 (Methode A) oder einer Durchschnittszahl für das Molekulargewicht von 45.000 bis 75.000, zeigten Gelierungspunkte im Bereich von 75° bis 85°C und Klarschmelzpunkte im Bereich von 95°C bis 150°C. Diese Massen sind im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung bevorzugt.

Vinylchloridpolymerharze, die im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung einsetzbar sind, umfassen Homopolymere, z.B. Polyvinylchlorid, ebenso wie Copolymere mit einer kleineren Menge von copolymerisierbarem Äthylenungesättigtem Nonmonomer. Im allgemeinen wird der copolymerisierbare Monomer in einer Menge von 20 %

809831/0609

oder weniger und vorzugsweise von 10 % oder weniger, z.B. 5 %, verwendet. Als Beispiele von copolymerisierbaren Materialien können genannt werden: Vinylacetat, Vinylidenchlorid, Acrylonitril, Trichloroäthyl, Maleinanhydrid und Diäthylmaleat. Polyvinylchlorid ist das Vinylchloridpolymerharz, das im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung bevorzugt wird.

Weichmachermassen mit Dielektrizitätskonstanten im Bereich von etwa 6 bis etwa 8 und Verlustzahlen im Bereich von etwa 2 bis etwa 25 sind bekannt. Es wird hierzu beispielsweise auf den Artikel in "Dielectric Constants of Plasticizers As Predictors of Compatibility with Polyvinyl Chloride" in der Zeitschrift Polymer Engineering and Science, Oktober 1967, Seiten 293-309 verwiesen. In diesem Aufsatz sind über 100 Weichmacher für Polyvinylchlorid aufgeführt sowie deren Dielektrizitätskonstanten und Verlustfaktoren. Weichmacher, die besonders für das Verfahren nach der Erfindung geeignet sind, sind in der nachfolgenden Liste aufgeführt:

Weichmacher:	Dielektrizitäts- konstante (ϵ 1Kc)	Verlust- zahl (ϵ 1Kc)
Äthyl-Hexyl-Diphenyl-Phosphat	7,52	25,20
Butyl-Phthalyl-Butyl-Glycolat	6,86	11,10
Butyl-Benzyl-Phthalat	6,45	8,45
Acetyl-Tributyl-Citrat	6,05	1,95
Dipropylen-Glycol-Dibenzoat	7,52	12,10
Diäthylen-Glycol-Dibenzoat	7,16	12,40
Tricresyl-Phosphat	7,25	7,03
Dibutyl-Phthalat	6,45	5,43

809831/0609

Beim Herstellen der Plastisolmasse, welche für Dichtungen für Verschlüsse gemäß der Erfindung geeignet sind, wurde festgestellt, daß für jeweils 100 Teile des Vinylchloridpolymerharzes 40 bis 100 Teile des Weichmachers allgemein verwendet werden können und daß 50 bis 80 Teile des Weichmachers bevorzugt sind. Andere Materialien, wie Farbstoffe, Schmiermittel und Stabilisatoren, können beim Herstellen der Plastisolmasse bei dem Verfahren der Erfindung eingesetzt werden. Im allgemeinen werden die Pigmente in die Plastisolmasse in einer Konzentration von 1 bis 3 Teilen pro 100 Teilen der Vinylchloridpolymerharzmasse eingebracht. Das Schmiermittel wird im Verhältnis von 1 bis 10 Teilen pro 100 Teilen Harz und der Stabilisator im Verhältnis von 1 bis 2 pro 100 Teilen eingebracht.

Als Pigmente können bei dem Plastisol nach der Erfindung Kohlen-schwarz, Titandioxid und Zinkoxid verwendet werden. Die Pigmente werden in die Plastisolmasse bezüglich der opaken Beschaffenheit und der Farbe eingebracht.

Schmiermittel werden normalerweise in die Plastisolmassen eingebracht, um bei mit der Masse ausgekleideten Drehverschlüssen, die also Ansätze oder Gewindeteile aufweisen, um geöffnet werden zu können, geeignete Drehmomentwerte zu verleihen. Geeignete Schmiermittel umfassen Fettsäuren, wie Stearin- oder Ölsäure, Fettsäureamide, Silikonöle, wie Dimethylpolysiloxan und Methylwasserstoffpolysiloxan sowie Parraffinwachse.

809831/0609

Stabilisatoren werden in die Plastisolmasse eingebracht, um den Widerstand des Plastisols gegenüber zerstörenden Wirkungen von Licht, Sauerstoff und Hitze zu erhöhen. Geeignete Stabilisatoren sind sog. Säureakzeptoren, welche geeignet sind, mit jedem Hydrogenchlorid zu reagieren und dieses zu neutralisieren, welches von den Vinylchloridpolymerharzen während des Schmelzens abgespalten werden kann. Beispiele für Stabilisatoren, die angewendet werden können, sind epoxydierte Öle, z.B. Sojabohnen- oder Leinsamenöl, Kalziumstearate, Zinkstearate, Magnesiumstearate, Aluminiumstearate, Kalziumricinoleate, Zinkricinoleate, Kalziumlaurate, Dibutylzinndilaurate und andere Fettsäureseifen dieser Metalle.

Die Plastisolmassen nach der vorliegenden Erfindung werden durch einfaches Mischen der Bestandteile in den gewünschten Anteilen hergestellt.

Wenn gewünscht, können auch geschäumte Auskleidungen mit dem Verfahren nach der Erfindung hergestellt werden, indem chemische Blasmittel in die Plastisolmasse eingebracht werden.

Die chemischen Blasmittel, die in die Plastisolmasse nach der Erfindung eingebracht werden könnten, sollten Zerfalltemperaturen oberhalb der Gelierpunkttemperatur der Vinylplastisole aufweisen. Ein Blasmittel, das eine Zerfalltemperatur oberhalb der Gelierungstemperatur des Plastisols und innerhalb eines Temperaturbereiches von 100° bis 150°C besitzt, wird bevorzugt. Typische

Blasmittel, die angewendet werden können, sind stickstoffabgebende Mittel, z.B. p,p'-oxybis (Benzensulfonylhydrazid) sowie N,N'-Dimethyl-N,N'-Dinitroseterephthalamid. Die Blasmittel werden in die Plastisolmasse in Mengen im Bereich von 0,5 bis 15 Teilen des Blasmittels pro 100 Teilen des Vinylchloridpolymerharzes eingebracht. Mengen von 0,5 bis 3 Teilen pro 100 Teilen Harz werden als besonders wertvoll angesehen.

Nachfolgend wird die Erfindung an einem Beispiel näher erläutert.

Beispiel

Eine Reihe von Plastisolmassen auf der Basis von Vinylchloridpolymer wurden mit einem Gehalt an Weichmacher mitvariierenden Dielektrizitätskonstanten und Verlustzahlen in folgenden Mischungen hergestellt:

<u>Komponenten</u>	<u>Teile</u>
Polyvinylchloridharz in Emulsionsform	75
Polyvinylchloridharz in Suspensionsform	25
Weichmacher	60
Zinkstearat	1

Das Polyvinylchlorid in Emulsionsform wurde hergestellt aus feingewirkten, sprühgetrockneten Teilchen mit einer Durchschnittsteilchengröße von 4 Mikron, einem Molekulargewicht von 75.000 und einer Schüttdichte von 0,27 g pro cm³. Das Polyvinylchlorid in Suspensionsform hatte eine durchschnittliche Teilchengröße von

809831/0609

30 Mikron und eine Dichte von $0,64 \text{ g pro cm}^3$ sowie ein Molekulargewicht von 55.000.

Die Mischung aus Polyvinylchlorid und Weichmacher besaß Gelierungspunkte im Bereich von 79° bis 80°C und Klarschmelzpunkte von 100° bis 140°C . Die Gelierungspunkte und die Klarschmelzpunkte wurden bestimmt unter Verwendung einer Methode, bei der Streifen von 6 mm Breite und einer Dicke von 0,38 mm des Plastisols auf eine nach einem Gradienten vorerhitzte Platte von 50° bis 260°C aufgebracht wurde. Man ließ 2 Minuten verstreichen, um das Schmelzen eintreten zu lassen. Nahe dem Ende der 2-Minuten-Periode wurde die Anzeige der Gradientenplatte über die Verbindung der transparenten und opaken Bereiche des Plastisolstreifens gebracht und die Temperatur des Klarschmelzpunktes aufgezeigt. Nach 2 Minuten wurde das heiße Ende des Plastisolstreifens unter einem Winkel von 90° gegenüber der Platte angehoben und der Streifen ausgehend von dem heißen zum kalten Ende hin kontinuierlich bis zum Bruch des Streifens bewegt. Der Gradientenplattenanzeiger wurde über die Bruchstelle gelegt und die Temperatur des Gelierungspunktes aufgezeichnet. Jede Plastisolmasse wurde dreifach (in drei parallelen Versuchen) verwendet.

Verschlüsse von 28 mm Durchmesser mit einem herabhängenden Schürzenabschnitt von 6,35 mm Länge wurden durch Injektionsformen aus Polypropylen hergestellt. Es wurden dann 0,25 g der entlüfteten Plastisolmasse in der eingangs beschriebenen und Zentrifugal-

809831/0609

kräfte ausnutzenden Weise in das Innere des Verschlusses in einer Dicke von 0,38 mm eingebracht. Die Plastisolmassen wurden dann erhitzt und zusammengeschmolzen, indem sie zwischen die Elektroden einer üblichen dielektrischen Heizeinrichtung gebracht wurden. Die Elektroden der Einheiten hatten einen Abstand von etwa 25 mm. Die Einheit arbeitete bei einer Frequenz von 27,12 MHz und hatte eine Ausgangsleistung von 12 kW. Die Zeit bis zur Erreichung des Klarschmelzpunktes betrug 0,5 bis 1 Minute.

Nach dem Schmelzen des Plastisols in dem Verschluß ließ man die Anordnung abkühlen, worauf die Dichtung auf kommerzielle Verwendbarkeit untersucht wurde.

Wenn die Dichtung eine Nachgiebigkeit und gute elastische oder Federungskräfte zeigte, welche an die Eigenschaften von Dichtungsmaterialien heranreichten, die in der gleichen Weise in Metalldeckel eingebracht und durch heiße Stempel und/oder andere Schmelztechniken zusammengeschmolzen worden waren, wurden die Eigenschaften und Verwendbarkeit der Dichtungen als ausgezeichnet angegeben. Wenn das Dichtungsmaterial eine gewisse Elastizität, aber kein ausreichendes Rückfederungsvermögen zeigte, wurde das Material als einigermaßen brauchbar bezeichnet. Wenn die Dichtung keine Nachgiebigkeit und keine Elastizität zeigte, wurde sie als schlecht bezeichnet. Um für den Handel eingesetzt zu werden, mußten die Dichtungen bei diesem Test in die Gruppe "ausgezeichnet verwendbar" gelangen.

809831/0609

Die Abdichtungseigenschaften und chemischen Widerstandseigenschaften der mit der Auskleidung versehenen Verschlüsse wurden dadurch festgestellt, daß Glasflaschen mit einem Füllungsvermögen von 226 g mit Äthylenglycol, Methylalkohol und Mineralgeist gefüllt und dann der mit der Dichtung ausgekleidete Verschuß auf das offene Ende zum Abdichten des Behälters aufgeschraubt wurde. Die Behälter wurden dann mit ihrer Oberseite nach unten für 720 Std. aufbewahrt und auf das Eintreten von Lecks oder auf chemische Widerstandseigenschaften untersucht.

Die Ergebnisse der Beständigkeit der Dichtung, der Lecksicherheit und des chemischen Widerstandes sind in Tabellen I und II aufgeführt. Zum Zwecke des Vergleiches wurden Weichmacher mit Dielektrizitätskonstanten und Verlustfaktoren außerhalb des Bereiches nach der vorliegenden Erfindung in die Plastisolmassen eingesetzt. Die Ergebnisse dieser Vergleichsteste wurden durch das Symbol "C" in der Tabelle herausgestellt.

Tabelle 1

Beständigkeit der Dichtung

Test Nr.	Weichmacher	Dielektrizitätskonstante ϵ 1Kc	Verlustzahl ξ 1Kc	Gelierungspunkt °C	Klarschmelzpunkt °C	Zeit bis zum Erreichen des Klarschmelzpunktes i.Min.	Einordnung der Dichtung
1.	Äthyl-Hexyl-Diphenyl-Phosphat (PHDP)	7,52	25,2	78°	115°	0,5	ausgezeichnet
2.	Butyl-Phthalyl-Butyl-Glycolat (BPBG)	6,86	11,10	79°	110°	0,5	ausgezeichnet
3.	Butyl-Benzyl-Phthalat (BBP)	6,45	8,45	80°	100°	0,5	ausgezeichnet

809831/0609

Test Nr.	Weichmacher	Dielektrizitätskonstante ϵ 1Kc	Verlustzahl ξ 1Kc	Gelierungspunkt $^{\circ}\text{C}$	Klarschmelzpunkt $^{\circ}\text{C}$	Zeit bis zum Erreichen des Klarschmelzpunktes i. Min.	Einordnung der Dichtung
4.	Acetyl-Tributyl-Citrat (ATBC)	6,05	1,95	100 $^{\circ}$	140 $^{\circ}$	1,00	ausgezeichnet
C ₁	Di-2-Äthyl-Hexyl-Phthalat (DOP)	5,20	0,587	103 $^{\circ}$	137 $^{\circ}$	1,25	ziemlich brauchbar
C ₂	Di-2-Äthyl-Hexyl-Adipat (DOA)	4,13	0,195	117 $^{\circ}$	149 $^{\circ}$	1,50	ziemlich brauchbar
C ₃	Di-2-Äthyl-Hexyl-Sebazat (DOS)	3,88	0,071	138 $^{\circ}$	168 $^{\circ}$	72,0	unbrauchbar

Tabelle II
Chemischer Widerstand

Weichmacher	Lösungsmittel	Auslecken	% Änderung in Gewicht	% Änderung in Volumen	% Änderung in Härte
1.	EHPD Äthylenglycol	nein	- 2,94	- 3,42	0
	Lösungsbenzin	nein	- 5,97	- 4,56	0
	Methylalkohol	nein	3,25	5,37	0
2.	BPBG Äthylenglycol	nein	- 2,17	- 2,54	0
	Lösungsbenzin	nein	- 3,04	- 2,12	0
	Methylalkohol	nein	1,73	2,48	0
3.	BBP Äthylenglycol	nein	- 1,03	- 1,19	0
	Lösungsbenzin	nein	- 2,13	- 1,74	0
	Methylalkohol	nein	2,06	2,75	0
4.	ATBC Äthylenglycol	nein	- 1,85	- 2,30	0
	Lösungsbenzin	nein	- 3,50	- 1,63	0
	Methylalkohol	nein	3,07	4,72	0
C ₄	DOP Äthylenglycol	nein	0,70	0,57	4,00
	Lösungsbenzin	ja	- 18,37	- 19,57	33,33
	Methylalkohol	nein	2,52	3,49	0
C ₅	DOA Äthylenglycol	nein	2,13	2,11	0
	Lösungsbenzin	ja	- 17,49	- 19,20	38,89
	Methylalkohol	nein	2,90	3,21	2,78
C ₆	DOS Äthylenglycol	nein	2,69	2,51	0
	Lösungsbenzin	ja	- 13,59	- 16,83	32,00
	Methylalkohol	nein	1,69	1,58	0

809831/0609

Unter Bezugnahme auf die Tabellen wird sofort deutlich, daß die dielektrisch geschmolzenen und durch Zentrifugalkraft hergestellten Dichtungen aus Plastisolen, welche Weichmacher innerhalb des Bereiches nach der Erfindung enthalten, (Test-Nr.1-4) wesentlich überlegenere Beständigkeiten und chemische Widerstandseigenschaften zeigen, insbesondere im Vergleich mit auf dielektrischem Wege geschmolzenen Dichtungen, die aus Plastisolen hergestellt sind, deren Weichmacher außerhalb des Bereiches der Erfindung liegen.

809831/0609

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)